

北京市五环内绿地土壤 4 种重金属的 形态特征及其生物有效性

杨少斌, 孙向阳, 张骏达, 傅振, 李婧

(北京林业大学 林学院, 北京 100083)

摘要: [目的] 了解北京市五环内绿地表层(0—20 cm)土壤重金属(Cu, Cd, Pb 和 Zn)的形态特征及其生物有效性, 为北京市绿地土壤重金属污染防治提供比较可靠的参考依据。[方法] 在建成时间为 2~400 a 的绿化区内共采集表层土壤样品 151 个, 运用改进 BCR 提取法分析样品中重金属的赋存形态, 而后通过风险评价编码法(RAC)和次生相与原生相分布比值法(RSP)对重金属生物有效性进行评估。[结果] 样品中重金属 Cu, Cd, Pb 和 Zn 的含量分别为 31.42, 0.29, 29.89, 76.78 mg/kg, Cu, Zn 在中部和东北部含量较高, Pb 在中部地区含量较高, Cd 在西北部、东北部和南部存在少量高值区。Cu, Cd, Pb 和 Zn 形态分布的总体规律均为: 残渣态>可氧化态>弱酸溶态>可还原态, 稳定态含量均远高于有效态, 有效态含量比例表明重金属生物有效性大小顺序为: Cd>Zn>Cu>Pb 风险评价编码法(RAC)表明, Cd 和 Zn 环境风险程度为低风险, Cu 和 Pb 无环境风险。次生相与原生相分布比值法(RSP)显示, Cu, Cd, Pb 和 Zn 元素 RSP 值分别为 0.06, 0.49, 0.18, 0.13, 土壤整体上未受到重金属污染, 但是有部分地区存在被污染现象。[结论] 北京市五环内绿地土壤总体上不存在重金属 Cu, Cd, Pb 和 Zn 污染, 环境风险较低, 但应对重金属赋存形态保持关注。

关键词: 生物有效性; 形态; 绿地土壤; 重金属; 北京

文献标识码: A

文章编号: 1000-288X(2018)03-0079-07

中图分类号: X53

文献参数: 杨少斌, 孙向阳, 张骏达, 等. 北京市五环内绿地土壤 4 种重金属的形态特征及其生物有效性[J]. 水土保持通报, 2018, 38(3): 79-85. DOI: 10.13961/j.cnki.stbctb.2018.03.013. Yang Shaobin, Sun Xiangyang, Zhang Junda, et al. Speciation and bioavailability of four heavy metals in greenbelt soil within 5th ring road of Beijing City[J]. Bulletin of Soil and Water Conservation, 2018, 38(3): 79-85.

Speciation and Bioavailability of Four Heavy Metals in Greenbelt Soil Within 5th Ring Road of Beijing City

YANG Shaobin, SUN Xiangyang, ZHANG Junda, FU Zhen, LI Jing

(College of Forestry, Beijing Forestry University, Beijing, 100083, China)

Abstract: [Objective] To understand the characteristics of speciation and bioavailability of heavy metals (Cu, Cd, Pb, and Zn) in greenbelt surface (0—20 cm) soil within the 5th ring road of Beijing City in order to provide reliable information for soil heavy metal pollution control in Beijing City. [Methods] A total of 151 surface soil samples were collected from greenbelt land built 2~400 years ago. A modified BCR extraction technique was used to analyze the chemical forms of heavy metals from the collected samples. Risk assessment code (RAC) and the ratio of secondary phase and primary phase (RSP) were used to evaluate the bioavailability of the heavy metals. [Results] The average content of total Cu, Cd, Pb, and Zn in soil samples were 31.42, 0.29, 29.89 and 76.78 mg/kg, respectively. The content of total Cu and Zn were higher in the northeast and central region, Pb was higher in central region, and there were a few high-Cd areas existed in the northwest, northeast, and south region. The speciation distribution of Cu, Cd, Pb, and Zn were ranked as: residual>oxidizable>weak acid soluble>reducible, and the concentrations of stable heavy metals were much higher

收稿日期: 2017-10-23

修回日期: 2017-12-03

资助项目: 北京市科技计划课题“北京市绿地林地土壤质量提升关键技术研究示范”(Z161100001116061)

第一作者: 杨少斌(1990—), 男(汉族), 云南省临沧市人, 硕士研究生, 从事土壤重金属污染及防治研究。E-mail: capfgfs@163.com.

通讯作者: 孙向阳(1965—), 男(汉族), 河北省沧州市人, 博士, 教授, 博士生导师, 主要从事土壤生态、土壤资源与环境方向研究。E-mail: sunxy@bjfu.edu.cn.

than available heavy metals. The bioavailability was ranked as: $Cd > Zn > Cu > Pb$. Risk assessment code (RAC) showed that Cd and Zn was at low environmental risk level, and Cu and Pb was no environmental risk. The ratio of secondary phase and primary phase (RSP) showed that the RSP values of Cu, Cd, Pb, and Zn was 0.06, 0.49, 0.18 and 0.13, respectively, most of the soil samples were not polluted by heavy metals. [Conclusion] The environmental risk and pollution of heavy metals (Cu, Cd, Pb, and Zn) of greenbelt soil within the 5th ring road of Beijing City are at a low level, but enough attentions need to be paid on heavy metal occurrence form.

Keywords: bioavailability; speciation; greenbelt soil; heavy metals; Beijing City

城市绿地是城市生态的重要组成部分,具有重要的城市生态功能,其功能的发挥离不开土壤,城市的居住适宜性和环境质量以及人类的生活品质都与城区内土壤所行使的功能密切相关^[1],所以土壤环境质量的优劣关系到城市环境及其绿地功能的发挥。研究表明,城市土壤具有高度污染的特征,特别是土壤重金属污染,具有长期性、隐匿性、难消逝、不可逆等特点^[2],另外,重金属在土壤中移动性差,滞留时间长,难以被微生物降解,一旦经水、植物等介质后,被动植物吸收后容易进入到人类的食物链中,会影响人类的身体健康^[3]。城市土壤重金属含量主要受成土母质和外源输入 2 个因素控制^[4]。其中成土母质是城市土壤重金属的重要来源,对城市土壤重金属含量和分布特征具有重要的决定性因素,例如,在北京市,目前土壤中 Cr 和 Ni 的含量主要受成土母质的影响^[5]。另外,城市化进程加快了土壤重金属外源输入的速率,主要包括工业活动、交通运输、化石燃料燃烧、废弃物堆积和大气沉降等,例如,陈立新等^[6]对哈尔滨不同功能区绿地土壤重金属研究发现,绿地土壤重金属主要来源于工厂和交通尾气的大气沉降,荧光制品是土壤重金属 Hg 的主要来源。

长期以来,人们对土壤重金属污染的研究大多局限于重金属的富集情况,然而重金属对环境的污染除了与总量有关,还与赋存形态有关,因为土壤中不同化学形态的重金属具有不同的环境行为和生物效应,对重金属的毒性、迁移性和生物利用性具有重要影响^[7],因此,对于重金属污染的研究,除了需要关注其总量外,还需要对土壤中重金属的赋存形态和生物有效性进行研究。例如,国外 Abollino 等^[8]利用 Tessier 连续提取法研究意大利皮德蒙特高原污染土壤重金属可利用性,结果表明 Cu、Pb 和 Zn 的可交换态含量较高,不适合种植作物。国内叶宏萌等^[9]对武夷山茶园土壤重金属形态进行研究,结果表明部分茶园的土壤重金属 Cd 交换态含量达到 30% 以上,存在比较严重的 Cd 污染,不适宜继续栽种茶叶。可见,对重金属化学形态及其生物有效性进行研究,不仅能够反映土壤中重金属的迁移、转化潜力以及对生态环境的

潜在风险,还能为土壤中重金属污染的修复提供科学而有效的依据。因此,本文拟专门针对北京市五环内区域的内绿地土壤开展采样调查,采用改进 BCR 提取法测定了土壤样品重金属 Cu、Cd、Pb 和 Zn 的弱酸溶态(可交换态和碳酸盐结合态)、可还原态(铁锰氧化物结合态)、可氧化态(有机物和硫化物结合态)以及残渣态(与矿物晶格强烈结合态)等 4 种形态组分,并通过风险评价编码法(RAC)和次生相与原生相分布比值法(RSP)进行重金属生物有效性、环境风险和污染程度进行评估,旨在了解北京市五环内绿地土壤重金属化学形态特征及其潜在的生态环境风险,以为北京市环境保护和绿地土壤重金属 Cu、Cd、Pb 和 Zn 的污染防治提供针对性更强的理论依据。

1 材料与方法

1.1 研究地概况

北京市区(五环内)位于北京市的中南部地区(约 $39^{\circ}45'17''$ — $40^{\circ}01'13''N$, $116^{\circ}12'18''$ — $116^{\circ}33'13''E$)。涵盖了东城区、西城区、朝阳区、海淀区、丰台区大部分地区以及石景山和大兴区部分地区,包含了五环路及以内所有区域,总面积约 $1\,129.01\text{ km}^2$,南北跨度约 38.53 km ,东西跨度约为 38.63 km 。该区域以平原地势为主,属暖温带半湿润大陆性季风气候,年平均气温约 $13\text{ }^{\circ}\text{C}$,年平均降水量约 600.10 mm ,大气可吸收颗粒物密度为 0.092 mg/m^3 。根据北京市 2017 年统计年鉴,截至 2017 年末,该区域人口数量约 1.20×10^7 ,机动车数量超过 3×10^6 辆,2017 年人均拥有水资源约 161.4 m^3 ,能源消耗量约为人均每年 734.9 kg 标准煤,目前北京市区平均绿化率约为 48.4% 。

1.2 样品采集与处理

因为城市绿地类型及其功能多样,为方便采样并确保采样的代表性,将采样区绿地划分为公园绿地和普通绿地两个大类进行采样。具体方法是:采用比例为 $1:20$ 万的北京市区(五环内)卫星地图,结合 Google-Earth,分别在地图上标记出公园绿地和普通绿地,结合实地踏查的结果,在综合考虑经济、社会、

行政等因素,商业、交通、企事业附属和居住区等功能区的基础上确定出106个普通绿地采样点,涵盖了道旁、居住区、商业区等绿地。公园具有绿地集中、植被分布多样,地形地貌复杂,建园时间跨度大等特征,所以对其单独采样,最终在筛选出的11个典型公园中根据园内植被分布和地形地貌等特征确定出45个采样点,于2016年8月22日至9月15日期间采集绿地土壤样品151个。采样过程中,为避免金属污染,利用木铲在每个采样点采集表层(0—20 cm)土壤样品约500 g。采样过程中,根据采样点地形和面积,在采样点附近用梅花型布点法布3~5个点进行混合采样,而后进行四分取舍后装袋,同时利用GPS记录坐标并记录样点植被、土壤类型等相关信息。土样自然风干后再按四分法进行制样,制样工具均为非金属制品,制成0.1 mm粒径待测样。

1.3 测定方法

经盐酸—高氯酸—氢氟酸消解处理后,采用XSERIES 2型电感耦合等离子体质谱仪进行测定重金属含量。重金属形态测定采用改进BCR连续提取法^[10],包括弱酸溶态(可交换态和碳酸盐结合态)、可还原态(铁锰氧化物结合态)、可氧化态(有机物和硫化物结合态)以及残渣态(与矿物晶格强烈结合态)等4种形态组分,测定仪器为Icap 7400 Radial型电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES)。为保证测定结果的准确性,测定过程中均做空白试验和平行样测定,结果精密度满足试验允许误差值,同时采用国家有色

金属及电子材料分析测试中心研制的有色金属ICP-MS标准溶液(GNM-M26 193-2013)进行质量控制。

1.4 数据处理

采用Excel 2016和SPSS 20.0进行基础数据分析。采用ArcGIS 10.3软件中的地统计模块进行数据分布特征探索,并通过普通克里金插值法制作重金属含量空间分布图。

2 结果与分析

2.1 重金属含量及形态组分特征分析

2.1.1 重金属含量特征 研究区151个土壤样品重金属统计结果见表1。Cu、Cd、Pb、Zn的含量分别为31.42、0.29、29.89、76.78 mg/kg,分别是北京土壤背景值^[11]的1.65、2.42、1.22、1.32倍,超背景值样点比率分别为95.9%、100%、40.4%、83.7%,说明4种重金属存在不同程度的积累,但未超出国家土壤环境质量标准Ⅱ级标准限制值^[12],所以土壤中的4种重金属属于尚清洁状态,Cd含量是北京土壤背景值高的2.42倍,需加以关注。4种重金属含量变异系数大小依次为Pb(0.59) > Cu(0.41) > Cd(0.38) > Zn(0.33),根据变异程度划分标准^[13],4种重金属均为强变异($C_v > 0.30$),浓度离散程度较高,表明研究区土壤中4种重金属含量受区域中某些局部污染源的影响比较明显^[14]。经ArcGIS 10.3地统计模块进行数据探索分析表明,Pb呈对数正态分布、其余重金属均为正态分布。

表1 北京市五环内绿地土壤重金属描述性统计

元素	范围	均值/ (mg·kg ⁻¹)	标准差	变异 系数	偏度	峰度	分布	BVB/ (mg·kg ⁻¹)	NEQS-Ⅱ/ (mg·kg ⁻¹)	超背景值 比例/%
Cu	17.00~90.00	31.42	12.79	0.41	2.31	8.84	正态	19.00	100	95.9
Cd	0.16~0.72	0.29	0.11	0.38	0.71	0.21	正态	0.12	1	100.0
Pb	10.00~114.00	29.89	17.75	0.59	2.9	9.37	对数正态	24.6	350	40.4
Zn	36.00~176.00	76.78	25.53	0.33	1.49	5.53	正态	58.00	300	83.7

注:BVB表示北京市土壤背景值;NEQS-Ⅱ表示国家土壤环境质量Ⅱ级标准。

2.1.2 重金属形态组分含量特征 4种被测重金属形态组分如表2所示,Cu、Cd、Pb和Zn回收率^[15],回收率=(弱酸溶态+可还原态+可氧化态+残渣态)/总量×100%,分别为103.93%、104.68%、102.78%和98.91%,说明改进BCR提取法在本研究中有较强的适用性。样品中Cu、Cd、Pb和Zn的形态分布情况基本相同,表现为:残渣态 > 可氧化态 > 弱酸溶态 > 可还原态,残渣态含量均在60%以上,说明4种重金属均以残渣态为主,残渣态含量比例大小依次为Cu(93.32%) > Zn(88.44%) > Pb(83.99%) > Cd

(64.79%),可氧化态含量也相对较高,特别是Cd和Pb,其含量比例分别达到了16.43%和15.60%,虽然还原态含量相对较低,但是Cd的可还原态含量比例已经接近10%。另外,弱酸溶态含量比例大小关系依次为Cd(10.00%) > Zn(1.43%) > Cu(0.55%) > Pb(0.26%),可见,4种重金属弱酸溶态含量并非非常低,当比例超过1%时,表明土壤已经受到明显污染^[16],尤其是Cd元素,且4类重金属的弱酸溶态的含量均高于其活性较低的可还原态的含量,由此可知,这4种重金属对北京五环内绿地土壤环境具有一

定的直接危害。残渣态重金属易结合在土壤硅铝酸盐矿物晶格中,难以被释放,但是可还原态和可氧化态重金属会在土壤氧化还原条件发生改变时从土

壤中释放出来^[17],因此,在关注弱酸溶态的同时,还应当对可还原态和可氧化态保持一定的关注,因为这些形态容易受到环境改变的影响。

表 2 北京市五环内绿地土壤重金属形态组分描述性统计及比例

元素	项目	弱酸溶态	可还原态	可氧化态	残渣态	合计	回收率/%
Cu	范围	0~2.064	0~0.460	0.162~21.969	15.160~89.661		
	均值/(mg·kg ⁻¹)	0.179	0.045	1.956	30.469	32.650	103.93
	比例/%	0.550	0.140	5.990	93.320		
Cd	范围	0.001~0.418	0.010~0.299	0.013~0.486	0.093~0.511		
	均值/(mg·kg ⁻¹)	0.030	0.027	0.050	0.197	0.304	104.68
	比例/%	10.000	8.780	16.430	64.790		
Pb	范围	0~1.962	0~5.480	0.697~65.514	9.928~94.060		
	均值/(mg·kg ⁻¹)	0.080	0.0490	4.791	25.803	30.723	102.78
	比例/%	0.260	0.160	15.600	83.990		
Zn	范围	0~10.227	0~5.30	0.692~37.695	33.336~140.757		
	均值/(mg·kg ⁻¹)	1.084	0.972	6.721	67.160	75.937	98.91
	比例/%	1.430	1.280	8.850	88.440		

2.2 重金属形态组分与总量的相关性及其空间分布

影响土壤重金属化学形态的最主要因素是重金属总量^[18],对重金属赋存形态与其总量的相关性分析(见表 3)发现,4类重金属各个形态均与总量极显著正相关。各形态之间也存在一定相关性,其中重金属 Cu 和 Zn 各个形态相关性极显著或显著,说明 Cu 和 Zn 各形态相互影响较大。重金属 Cd 残渣态和弱酸溶态间相关性不显著,其余形态间相关性极显著。重金属 Pb 残渣态与可还原态相关性不显著,其余形态间相关性极显著。重金属各形态间极显著正相关说明在土壤环境中重金属各形态能相互转化,并且这种转化是逐渐的,例如,刘霞等^[19]对河北主要土壤中 Cd 和 Pb 的形态分布及其影响因素的研究结果表明,增加土壤有机质可使碳酸盐结合态(弱酸溶态)向有机结合态(可氧化态的)转化,在氧化条件下,重金属就会从有机结合态(可氧化态)中释放出来,形成无机离子态。

重金属的 4 种形态均与总量相关性呈极显著正相关,说明重金属全量高的地区各形态含量也高,故重金属形态含量与全量在空间分布上具有一致性。利用 ArcGIS 10.3 绘制的北京市区内绿地土壤的 4 种重金属空间分布图(见图 1)显示,4 种重金属呈现明显的斑块状分布特征,各个高值区没有明显的界限,且形状不规则。Cu 和 Zn 空间分布特征相似,高值区主要分布在中部呈岛状分布,在东北部也有少量分布。Pb 高值区主要集中分布在中部,呈现出从中部向外围递减的趋势。Cd 高值区分布比较零散,只

是在西北部、东南部以及中部偏东部地区有少量分布。

表 3 北京市五环内绿地土壤中重金属各形态与其总量的相关性分析

元素	相关性	全量	弱酸溶态	可还原态	可氧化态	残渣态
Cu	全量	1.000				
	弱酸溶态	0.463**	1.000			
	可还原态	0.672**	0.861**	1.000		
	可氧化态	0.801**	0.571**	0.730**	1.000	
	残渣态	0.719**	0.203*	0.491**	0.551**	1.000
Cd	全量	1.000				
	弱酸溶态	0.731**	1.000			
	可还原态	0.811**	0.917**	1.000		
	可氧化态	0.814**	0.827**	0.909**	1.000	
	残渣态	0.725**	0.111	0.216**	0.241**	1.000
Pb	全量	1.000				
	弱酸溶态	0.435**	1.000			
	可还原态	0.177*	0.848**	1.000		
	可氧化态	0.733**	0.885**	0.646**	1.000	
	残渣态	0.917**	0.250**	0.008	0.543**	1.000
Zn	全量	1.000				
	弱酸溶态	0.555**	1.000			
	可还原态	0.619**	0.817**	1.000		
	可氧化态	0.857**	0.716**	0.752**	1.000	
	残渣态	0.723**	0.289**	0.433**	0.650**	1.000

注: ** 表示相关性极显著($p < 0.01$); * 表示相关性显著($p < 0.05$)。

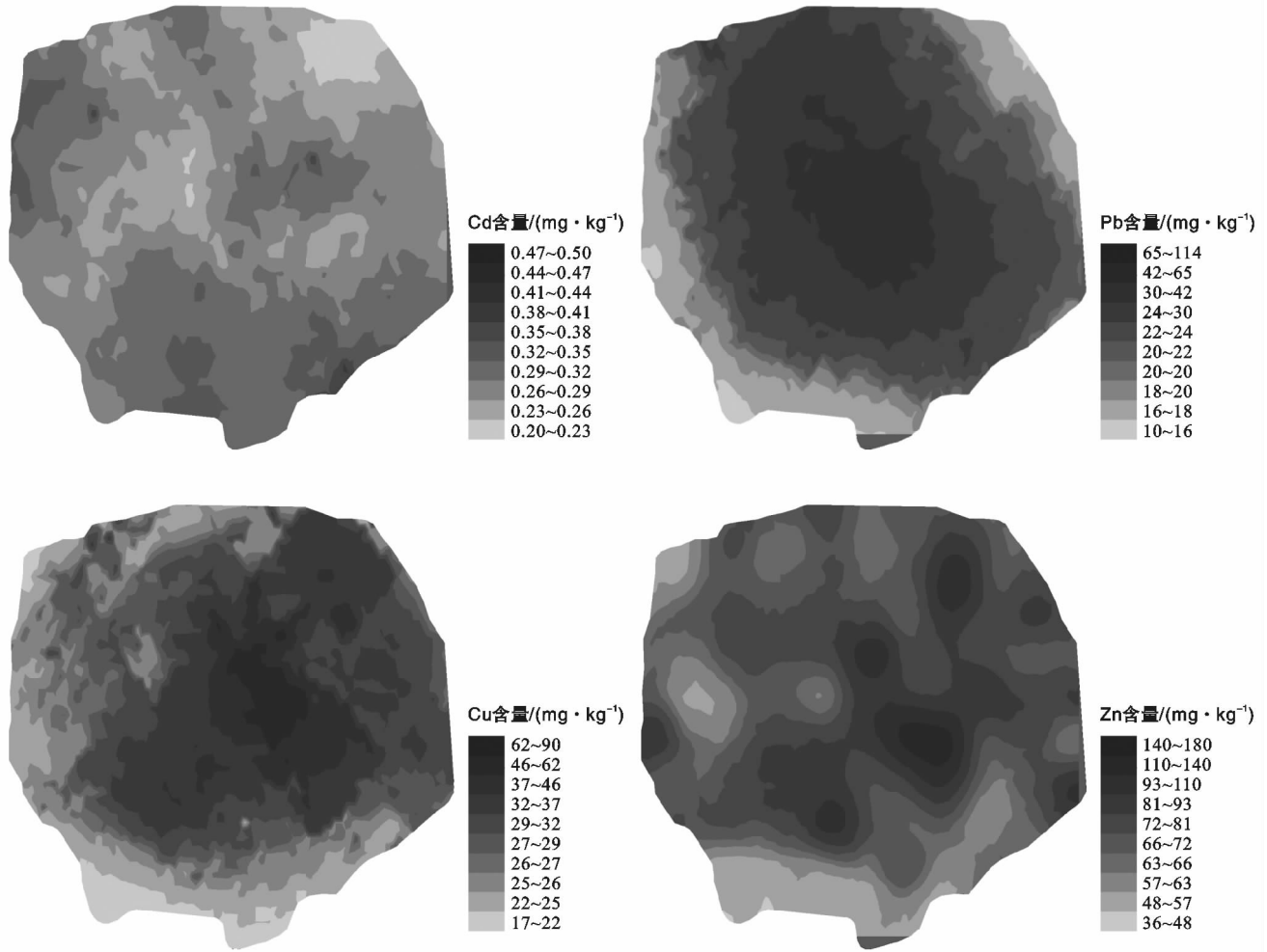


图 1 北京市五环内绿地土壤重金属含量空间分布

2.3 重金属生物有效性分析

弱酸溶态(可交换态和碳酸盐结合态)是植物最容易吸收的形态,可还原态(铁锰氧化物结合态)是植物较易利用的形态,可氧化态(有机物及硫化物结合态)是植物较难利用的形态,残渣态是植物几乎不能利用的形态,对植物而言几乎是无效的。因此重金属的弱酸溶态和可还原态为重金属的有效态,二者比例越高,生物有效性越强^[20]。研究区绿地土壤重金属 Cu, Cd, Pb 和 Zn 的有效态含量比例分别为 0.7%, 18.8%, 0.4% 和 2.7% (见表 4), 有效性大小依次为 Cd > Zn > Cu > Pb, 说明在绿地土壤中相较于其他 3 种元素, Cd 元素活性最强, 较容易发生迁移转化, 被植物吸收利用, 污染土壤环境, 并通过食物链影响人体健康。Cu, Pb 和 Zn 稳定态含量比例都比较高, 其生物有效性较低, 污染土壤环境的可能性也相对较小。

表 4 样品中重金属生物有效性 %

形态	Cu 含量	Cd 含量	Pb 含量	Zn 含量
有效态	0.7	18.8	0.4	2.7
稳定态	99.3	81.2	99.6	97.3

2.4 重金属生物有效性评估

2.4.1 风险评价编码法 风险评价编码法 (RAC 值) 是将重金属的碳酸结合态和可交换态视为重金属的有效部分, 通过计算两部分含量在所有形态中的比例来评价重金属有效性, 进而对其环境风险进行评价, $RAC = [碳酸结合态 + 可交换态] / 各形态含量之和 \times 100\%$ ^[9]。在改进 BCR 提取法中, 弱酸溶态包括了碳酸盐结合态和可交换态, 所以当采用风险评价编码法 (RAC 值) 评价重金属生物有效性时, 弱酸溶态即为重金属有效态, 可以直接用来进行环境风险评价, 其比例越高, 则重金属对环境的污染风险越大^[21]。评价结果见表 5, 4 种重金属 RAC 平均值大小依次为: Cd (10.00%) > Zn (1.43%) > Cu (0.55%) > Pb (0.26%), 由此可初步判断, 4 种重金属的有效性和环境风险大小依次为 Cd > Zn > Cu > Pb, 这一结果与 2.3 中重金属生物有效性分析的结果一致。Cd 元素 RAC 值在 1% ~ 10% 的样点占比为 71.5%, 说明北京市五环内超过 70% 的绿地土壤存在 Cd 污染, 环境风险主要以低风险为主, 另外将近 25% 的绿地

存在中度及以上环境风险,需采取相应的防控措施。Zn 元素 RAC 值小于 1% 的样点比例超过了 50%,但是低风险样点比例达 40% 以上,导致 RAC 值平均值为 1.43%,所以在整体上 Zn 元素环境风险表现为低风险。Cu 和 Pb 的大部分样点 RAC 值在 1% 以下,

且样点占比分别为 57.0% 和 94.0%,说明 Cu 和 Pb 对环境的直接危害和风险并不严重。

需要引起注意的是,4 种重金属的活性形态均与总量极显著正相关,总含量越高其活性形态所占比例也会相应较大。

表 5 北京市五环内绿地土壤重金属 RAC 值与风险程度

元素	RAC/%	RAC<1%		1%≤RAC<10%		10%≤RAC<30%		30%≤RAC<50%	
		数量	比例	数量	比例	数量	比例	数量	比例
Cu	0.55	86	57.0	65	43.0	0	0.0	0	0.0
Cd	10.00	5	3.3	108	71.5	34	22.5	4	2.7
Pb	0.26	142	94.0	9	6.0	0	0.0	0	0.0
Zn	1.43	85	56.3	66	43.7	0	0.0	0	0.0
风险等级		无风险		低风险		中等风险		高度风险	

2.4.2 次生相与原生相分布比值法 次生相与原生相分布比值法(RSP)由霍文毅等^[22]提出,该方法认为重金属次生相包括残渣态以外的所有形态,原生相指的是重金属残渣态。二者比值一般用来区分重金属的来源,反映重金属对环境的污染程度,未受污染的土壤中重金属以残渣态为主,受污染的土壤中重金属以各种弱相结合态为主^[9,22]。在改进 BCR 提取法中次生相为弱酸溶态、可还原态、可氧化态,即 $RSP = (\text{弱酸溶态} + \text{可还原态} + \text{可氧化态}) / \text{残渣态}$ 。分级标准为:RSP<1 为无污染,1≤RSP<2 轻度污染,2≤

RSP<3 中度污染,RSP≥3 为重度污染^[23]。

北京市五环内绿地土壤次生相与原生相分布比值统计结果见表 6,重金属 Cu,Cd,Pb 和 Zn 的 RSP 值分别为 0.06,0.49,0.18,0.13,无污染样点占比分别为 98.0%,94.7%,96.6% 和 96.7%,说明 4 种重金属在整体上还未对土壤环境造成污染。但是 4 种重金属均存在少部分污染现象,虽然所占比例较小,但是一旦土壤中重金属总量增加,土壤中的次生相含量也会随之增加,即土壤重金属 RSP 值也会随之变大,所以应当持续关注土壤理化性质及重金属形态含量变化情况。

表 6 北京市五环内绿地土壤重金属 RSP 值与污染程度

元素	RSP	RSP<1		1≤RSP<2		2≤RSP<3		RSP≥3	
		数量	比例/%	数量	比例/%	数量	比例/%	数量	比例/%
Cu	0.06	148	98.0	3	2.0	0	0.0	0	0.0
Cd	0.49	143	94.7	8	5.3	0	0.0	0	0.0
Pb	0.18	141	96.6	10	3.5	0	0.0	0	0.0
Zn	0.13	146	96.7	5	3.3	0	0.0	0	0.0
污染程度		无		轻度		中度		重度	

3 讨论与结论

3.1 讨论

本研究通过改进 BCR 提取法对北京市五环内绿地土壤的重金属 Cu,Cd,Pb 和 Zn 含量及其各个化学形态进行测定分析,结果显示,4 种重金属均存在不同程度的积累现象,这与安永龙等^[24]的研究结果一致。BCR 提取法回收率均比较接近 100%,杨泉等^[15]和吴金莲^[25]使用改进 BCR 提取法分别对赣州市土壤和北京市河流底泥重金属的形态进行分析,同样能达到较高的提取率,分别为 88.34% 和 86.00% 以上,说明此次研究采用 BCR 提取法能比较真实地反映北京市五环内绿地土壤重金属形态含量状况。4

种土壤重金属的形态含量均以残渣态为优势形态,含量大小关系均表现为残渣态>可氧化态>弱酸溶态>可还原态,王鹏等^[10]对北京市某道路外侧的土壤重金属形态含量分析发现,Cu,Zn,Cd 的 4 种形态含量的大小关系与本研究一致,且有效态含量也都比较低,这是因为北京市土壤 pH 值偏碱性,而碱性能导致土壤中的重金属元素表现出较低的生物有效性^[4]。风险评价编码法(RAC)显示,被测重金属的环境风险均属于低风险或者无风险,次生相与原生相分布比值法(RSP)结果显示,被测重金属均未对环境造成污染,刘艳^[26]对北京市崇文区的土壤重金属污染评价结果与本研究一致,不同之处是,她采用的是综合污染指数法和潜在生态风险指数法,研究仅限于重金属

全量, 研究结果只能反映重金属污染状况和富集信息, 不能有效反映重金属赋存的化学形态、环境风险以及生物可利用性, 对土壤重金属污染防治意义并不大, 而本文同时对重金属全量和赋存形态进行研究, 既能反映重金属 Cu, Cd, Pb 和 Zn 的富集状况, 同时能反映出 4 种重金属各形态组分在绿地土壤中的分布特征, 及其潜在的环境风险和受污染程度。重金属生物有效性分析显示, 4 种被测重金属的稳定态(残渣态和可氧化态)含量远高于有效态(弱酸溶态和可还原态), 这并不意味着稳定态重金属不会对环境和人体造成影响, 大量研究表明, 土壤 pH 值、氧化还原电位(Eh)和有机质(TOC)与稳定态重金属存在显著相关性, 例如, 于君宝等研究发现, pH 值降低 0.5 左右, 有效态 Cu 含量增加 0.5~1.0 倍, 有效 Zn 含量增加 9.0~15.0 倍^[27]。另外, 青长乐等发现, 老化的腐殖质能固定重金属, 但新生的活性腐殖质却能增加重金属的活性, 从而增加重金属生物有效性^[28]。另外, 叶宏萌等^[9]对武夷山茶园重金属形态特征研究发现, 重金属 Cd 和 Pb 均与土壤 pH 值显著正相关。因此当土壤的理化性质发生改变时, 重金属就有可能从稳定态中释放出来, 对土壤环境造成污染并影响人类和动植物健康, 所以应当对稳定态重金属给予一定关注。

本研究对北京市五环内绿地土壤 Cu, Cd, Pb 和 Zn 的形态特征及生物有效性进行了研究, 在研究内容上未将植物对重金属的富集效应联系起来, 是本研究的不足。

3.2 结论

(1) 北京市五环内绿地土壤重金属 Cu, Cd, Pb 和 Zn 的含量分别为 31.42, 0.29, 29.89, 76.78 mg/kg, 均在不同程度上高于北京市土壤背景值, 即存在累积现象。

(2) 北京市五环内绿地土壤重金属 Cu, Cd, Pb 和 Zn 以残渣态为主要存在形态, 大小关系均表现为, 残渣态>可氧化态>弱酸溶态>可还原态, 稳定态含量均远高于有效态, 生物有效性大小为 Cd>Zn>Cu>Pb。各形态含量均与全量呈极显著正相关, Cu 和 Zn 空间分布特征相似, 高值区主要分布在中部和东北部地区, Pb 含量从中部向外围呈逐渐递减的趋势。Cd 含量分布比较零散, 在西北部、东北部和南部存在零星分布的高值区。

(3) 风险评价编码法评估结果为: 重金属 Cd 和 Zn 环境风险程度为“低风险”, Cu 和 Pb 暂时无环境风险。需加以注意的是, Cu 低风险样点比例超过了 40%, 需采取相应的防控措施。次生相与原生相分布

比值法(RSP)评估结果为, 总体上土壤未受到 Cu, Cd, Pb 和 Zn 污染, 但是少量地区不同程度地存在受污染现象, 一旦土壤理化性质(例如重金属总量、pH 值、氧化还原电位和有机质含量等)发生改变, 将会加剧土壤重金属污染。

[参 考 文 献]

- [1] 邹明珠, 王艳春, 刘燕. 北京城市绿地土壤研究现状及问题[J]. 中国土壤与肥料, 2012, 239(3): 1-6.
- [2] 李小平. 西部河谷型城市土壤重金属环境行为、暴露风险及生物修复[M]. 北京: 科学出版社, 2016.
- [3] 龚佃选, 秦法宝, 张梓婷, 等. 城市表层土壤重金属污染分析[J]. 资源节约与环保, 2016, 173(4): 183-184.
- [4] 王济, 白玲玉, 张浩. 贵阳城市土壤重金属污染研究[M]. 北京: 气象出版社, 2011.
- [5] 郑袁明, 陈煌, 陈同斌, 等. 北京市土壤中 Cr, Ni 含量的空间结构与分布特征[J]. 第四纪研究, 2003, 23(4): 436-445.
- [6] 陈立新, 赵淑苹, 段文标. 哈尔滨市不同绿地功能区土壤重金属污染及评价[J]. 林业科学, 2007, 43(S1): 65-71.
- [7] 铁梅, 宋琳琳, 惠秀娟, 等. 污泥与施污土壤重金属生物活性及生态风险评价[J]. 土壤通报, 2013, 262(1): 215-221.
- [8] Abollino O, Giacomino A, Malandrino M, et al. Assessment of metal availability in a contaminated soil by sequential extraction[J]. Water Air and Soil Pollution, 2006, 173 (1/2/3/4): 315-338.
- [9] 叶宏萌, 李国平, 郑茂钟, 等. 武夷山茶园土壤中五种重金属的化学形态和生物有效性[J]. 环境化学, 2016, 35(10): 2071-2078.
- [10] 王鹏, 贾学秀, 涂明, 等. 北京某道路外侧土壤重金属形态特征与污染评价[J]. 环境科学与技术, 2012, 35(6): 165-172.
- [11] 陈同斌, 郑袁明, 陈煌, 等. 北京市土壤重金属含量背景值的系统研究[J]. 环境科学, 2004, 25(1): 117-122.
- [12] 国家环境保护局南京环境科学研究所. GB15618-1995 土壤环境质量标准[S/OL]. (1995-07-13) [1996-03-01]. <http://www.sac.gov.cn/>, 1996.
- [13] 盛蒂, 朱兰保, 戚晓明, 等. 蚌埠市区土壤重金属积累特征及生态风险评价[J]. 土壤通报, 2015, 46(3): 715-720.
- [14] Zeng Zhengzhong, Wang Xiaoli, Gou J F, et al. Effects on Ni and Cd speciation in sewage sludge during composting and co-composting with steel slag [J]. Waste Management & Research, 2014, 32(3): 179.
- [15] 杨泉, 陈明, 胡兰文, 等. 赣州市土壤重金属形态分布特征及污染评价[J]. 有色金属科学与工程, 2017, 8(4): 118-124.

